

Н.М. Резанова¹, М.В. Цебренько¹, І.А. Мельник¹, І.О. Цебренько¹
Л.С. Дзюбенко², О.О. Сап'яненко²

ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ МАТРИЧНОГО ПОЛІМЕРА НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ТЕЧІЇ ТА ПРОЦЕСИ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В РОЗПЛАВАХ СУМІШЕЙ ПОЛІМЕРІВ

¹ Київський національний університет технологій та дизайну
вул. Немировича-Данченка, 2, Київ, 01011, Україна, E-mail: mfibers@ukr.net
² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Досліджено особливості течії та структуроутворення в розплавах сумішей поліпропілену з матричними полімерами різної хімічної будови. Встановлено, що в сумішах поліпропілен/пластифікований полівініловий спирт (ПП/ПВС) переважаючим типом структури є мікрОВОлокна, навіть при співвідношенні компонентів 50:50, яке для інших полімерних сумішей є областю зміни фаз. Величини міжфазного натягу для розплавів ПП/ПВС значно нижчі порівняно з іншими сумішами. Раніше знайдена закономірність, згідно з якою рівноважні величини розбухання опосередковано характеризують явище специфічного волокноутворення, не підтверджується для сумішей ПП/ПВС. Показано, що добавки метилкремнезему знижують в'язкість і підвищують здатність до поздовжньої деформації розплавів сумішей та дозволяють регулювати процеси структуроутворення незалежно від хімічної природи матричного компонента.

Ключові слова: суміші полімерів, структуроутворення, в'язкість, міжфазний натяг

ВСТУП

Ступінь використання полімерних матеріалів є одним із чинників, що характеризує рівень науково-технічного прогресу в країні. Зменшення діаметрів волокон до мікро- і нанорозмірів призводить до різкої зміни їх характеристик, появи властивостей, не притаманних вихідним полімерам, та дозволяє одержати нові унікальні матеріали. Ультратонкі синтетичні волокна з діаметрами від декількох до десятків часток мікрметра одержують шляхом переробки розплаву суміші полімерів. Формування мікрОВОлокон одного полімера в середовищі іншого (матричного) – це принципово новий процес, в якому кількість філаментів та їх діаметр не залежать від числа отворів у фільтрі, як у класичних методах. Волокноутворення визначається хімічною природою, реологічними властивостями і співвідношенням компонентів суміші, а також наявністю модифікуючих добавок (компатібілізатори, нанонаповнювачі). Після екстракції із композиційного екструдату матричного

полімера відповідним розчинником компонент дисперсної фази залишається у вигляді пучка (комплексної нитки) з мікрОВОлокон. Формування волокон у в'язкій полімерній матриці забезпечує їм незвичайну структуру поверхні. Вони не гладенькі, як традиційні синтетичні волокна, а об'ємні: поверхня кожного мікрОВОлокна вкрита нанофібрилами. Останні є результатом утворення міжфазного перехідного шару, в якому знаходиться певна частка полімера дисперсної фази, що кристалізується у вигляді нанофібрил на основному волокні в процесі охолодження струменя розплаву суміші. Описана структура забезпечує мікрОВОлокнам м'якість, приємний гриф, високі гігієнічні властивості. Основні закономірності щодо реалізації волокноутворення в розплавах сумішей полімерів встановлені при дослідженні композицій, в яких як матричний компонент був застосований спирторозчинний співполіамід (СПА) [1].

Мета роботи – встановлення особливостей реологічної поведінки та процесів

структуроутворення у вихідних та нанопоповнених сумішах поліпропілен/полівініловий спирт.

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єкти дослідження: суміші поліпропілен/полівініловий спирт (ПП/ПВС), які містили 20, 30, 40 і 50 мас. % ПП, та нанопоповнені суміші ПП/ПВС і ПП/СПА складу 30/70 мас. %. Волокноутворюючий полімер – поліпропілен марки А-7 виробництва Лисичанського хімічного заводу. Матричні компоненти – полівініловий спирт марки «Moviol 4-88» фірми Kuraray Co. Ltd зі ступенем гідролізу 88.7 % та співполіамід – співполімер ϵ -капролактаму та солі АГ у співвідношенні 50:50 марки ПА-6/66 виробництва Свердловського хімічного заводу. Для переводу ПВС у в'язкотекучий стан його пластифікували гліцерином, який вводили в кількості 7.0 мас. %. Як нанодобавку вибрали пірогенний кремнезем марки МАС-200М – модифікований кремнезем з прищепленими до поверхні наночастинок диметилсилільними групами (МК) виробництва Калуського експериментального заводу ІХП НАН України такими характеристиками: середній діаметр частинок – 12.0 нм; питома поверхня, оцінена за методом

БЕТ, – 225 м²/г; масова частка вологи – 1.0 мас. %. Концентрація нанодобавки ($C_{\text{МК}}$) складала 0.1, 0.5, 1.0 мас. % від маси ПП.

Змішування полімерів та введення добавки здійснювали за допомогою комбінованого черв'ячно-дискового екструдера марки ЛГП-25. Вихідні компоненти – пластифікований ПВС і СПА попередньо сушили у вакуумній сушарці за температури (T) 90±5 °С до постійної маси, а метилкремнезем – при $T = 130$ °С протягом двох годин. Нанодобавку спочатку диспергували у волокноутворюючому полімері, а потім одержані гранули змішували з матричним компонентом. Реологічні властивості розплавів – в'язкість (η) та режим течії (n) досліджували за допомогою капілярного мікровіскозиметра МВ-2 за температури 190 °С в діапазоні напруг зсуву τ (0.10÷5.69)·10⁴ Па. Еластичність розплавів визначали за величиною рівноважного розбухання B екструдатів [2]. Здатність розплавів до поздовжньої деформації характеризували величиною максимальної фільтрної витяжки (Φ_{max}), яку визначали як співвідношення швидкостей прийому та витікання розплаву з отвору фільтри, вираженим у відсотках. Реологічні властивості вихідних полімерів наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Характеристики вихідних полімерів*

Назва полімеру	η , Па·с	n	B	Φ_{max} , %
ПП	290	2.0	1.8	38800
ПВС	350	1.4	1.6	23500
СПА	740	1.2	1.8	63200

* при $\tau = 5.69 \cdot 10^4$ Па

Процеси структуроутворення в екструдатах сумішей досліджували шляхом підрахунку під мікроскопом МБД-15 кількості всіх типів структур та визначення їх розмірів у залишку після екстракції матричного полімера. Одержані дані обробляли методами математичної статистики, в результаті чого визначали середній діаметр мікрОВОЛОКОН (d), дисперсію їх розподілу за діаметрами (σ^2) та масову частку кожного типу структури.

Для дослідження впливу добавок метилкремнезему на процеси розпаду струменів ПП в матриці (ПВС або СПА) робили поздовжні зрізи екструдатів сумішей, розміщували їх на нагрівальному столику мікроскопа, підвищували температуру і

фотографували різні стадії процесу розпаду. За відповідної температури струмені стають «варикозними», а потім, по закінченні «часу життя» (часу розпаду), розпадаються на ланцюжок крапель. За допомогою мікрофотографій розраховували радіуси струменів (R) і крапель (r), що утворилися, та відстань між їх центрами. Одержані результати обробляли за теорією Томотіки: визначали довжину хвилі руйнівного збурення, хвильове число, табульовану функцію – залежність між хвильовим числом і співвідношенням в'язкостей компонентів [3]. На основі даних кінетики розпаду мікрОВОЛОКОН розраховували коефіцієнт нестабільності (q), «час життя»

(розпаду) струменів ($t_{ж}$), приведений час розпаду ($t_{ж}/R$) та величину міжфазного натягу ($\gamma_{\text{фб}}$).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Мікроструктура екструдатів сумішей полімерів формується при їх течії і визначається такими мікрореологічними процесами, як деформація крапель та струменів, розпад струменів на краплі, коалесценція крапель і струменів та міграція крапель полімера

дисперсної фази по радіусу формуючого отвору. Ступінь прояву кожного із них залежить від хімічної природи, реологічних властивостей, співвідношення компонентів суміші тощо. Результати дослідження впливу концентрації волокноутворюючого полімера на мікроструктуру екструдатів сумішей ПП/ПВС наведені в табл. 2.

Таблиця 2. Характеристика мікроструктури екструдатів сумішей ПП/ПВС

Склад суміші ПП/ПВС, мас. %	Безперервні мікрОВОлокна		Короткі мікрОВОлокна		Частинки		Плівки, мас. %
	d, мкм	мас. %	d, мкм	мас. %	d, мкм	мас. %	
20/80	3.0	72.4	2.1	17.1	3.5	3.2	7.3
30/70	3.5	66.0	2.3	20.5	3.6	3.8	9.7
40/70	4.0	66.7	2.2	17.3	2.5	3.7	12.3
50/50	3.5	71.9	2.1	10.0	2.4	4.0	13.1

Аналіз даних табл. 2 вказує на особливість волокноутворення ПП в матриці ПВС, яка полягає в тому, що воно реалізується в усьому дослідженому діапазоні складів сумішей, включаючи область зміни фаз. Відомо, що у будь-якій емульсії при збільшенні концентрації компонента дисперсної фази або під впливом зовнішніх факторів відбувається інверсія фаз, тобто дисперсна фаза і дисперсійне середовище міняються місцями. В низькомолекулярних системах зміна фаз відбувається стрибкоподібно, при співвідношенні компонентів, близькому до одиниці. Суміші термодинамічно несумісних полімерів – це особливі колоїдні системи з областю зміни фаз, що охоплює широкий діапазон складів, для яких обидві фази є безперервними. Так, для сумішей ПП/СПА інверсія фаз припадає на діапазон співвідношень 40/60, 50/50, 60/40 мас. %. Для вказаних концентрацій має місце шарова морфологія, мікрОВОлокна ПП не утворюються [1]. Відомо, що існує конкуруючий вплив реологічних властивостей компонентів та концентрації полімера дисперсної фази на ступінь його диспергування. Для сумішей ПП/ПВС, що містять 20, 30, 40 та 50 мас. % ПП, утворюються мікрОВОлокна із середнім діаметром (3.0÷4.0) мкм. Це вказує на те, що для даних сумішей процеси коалесценції менш виражені, ніж волокноутворення. Одержані

експериментальні дані щодо волокноутворення в суміші, що містить 50 мас. % ПП, узгоджуються з результатами математичного моделювання процесів змішування та гомогенізації розплавів сумішей, описаними автором [4], де встановлено, що ступінь диспергування, оцінений за товщиною «смуг» (σ) дисперсної фази, зростає зі збільшенням її об'ємної концентрації (V):

$$\sigma = h/\gamma_c V,$$

де h – вихідний розмір елементарного куба, γ_c – деформація зсуву.

Проте на практиці така кореляція для багатьох розплавів сумішей полімерів є скоріше винятком, ніж правилом. В сумішах ПП/СПА з ростом концентрації поліпропілену середній діаметр мікрОВОлокон зростає, а коли вміст ПП складає ≥ 40 мас. %, він перестає бути дисперсною фазою [1]. Реалізація явища волокноутворення в сумішах ПП/ПВС зі співвідношенням полімерів, близьким до області зміни фаз, може бути пов'язана з тим, що гліцерин виконує роль не тільки пластифікатора ПВС, а й компатибілізатора даної суміші. Це сприяє покращенню спорідненості між компонентами на межі їх поділу. Очевидно, за умови зниження міжфазного натягу уповільнюються процеси коалесценції, збільшується стабільність

дисперсії, а зростання об'ємної концентрації компоненту дисперсної фази підвищує ступінь його диспергування. Покращення спорідненості та адгезії на межі поділу фаз сприяє утворенню ПП мікрволокон в матриці ПВС. Можливість волокноутворення в сумішах ПП/ПВС з високою концентрацією полімера дисперсної фази має важливе наукове і практичне значення, оскільки збільшення вмісту волокноутворюючого компонента до 50.0 мас. % забезпечує ріст продуктивності виробництва мікрволокон та спрощення процесів екстракції і регенерації матричного полімера.

При переробці розплавів полімерів та їх сумішей основними реологічними характе-

ристиками є в'язкість та еластичність. Результати досліджень свідчать, що величини в'язкості розплавів сумішей ПП/ПВС значно нижчі за η вихідних компонентів (табл. 1, 3). При введенні в полівініловий спирт 20 мас. % ПП в'язкість розплаву суміші зменшується у ≈ 2.4 рази. Подальше збільшення концентрації ПП не впливає на величину ефективної в'язкості. Встановлена закономірність різкого спадання η розплавів ПП/ПВС є характерною для бінарних сумішей полімерів, між макромолекулами яких не утворюються специфічні зв'язки, і пояснюється вона деформацією крапель в струмені та їх орієнтацією в напрямку течії.

Таблиця 3. Реологічні властивості розплавів сумішей ПП/ПВС*

Склад суміші, мас. %	η , Па·с	n	B	Φ_{\max} , %
20/80	140	2.0	2.5	7100
30/70	130	2.1	2.3	7200
40/60	130	2.0	2.2	8000
50/50	130	2.1	3.1	8200

* при $\tau = 5.69 \cdot 10^4$ Па

В'язкість розплавів сумішей ПП/СПА також зменшується з ростом концентрації ПП, проте ця залежність більш різко виражена: при введенні в СПА 20 мас. % поліпропілену η спадає у 3.3 рази порівняно з адитивними значеннями [1]. Теоретично і експериментально показано, що для реалізації течії розплаву суміші з деформованими краплями потрібен менший перепад тиску (що відповідає меншій в'язкості) [5]. Другою причиною від'ємного відхилення залежності $\eta = f$ (склад) від адитивної для термодинамічно несумісних полімерів є те, що величина міжфазної в'язкості у 100 разів менша за η розплаву суміші в цілому [6]. Механізм течії розплавів досліджених сумішей – неньютонівський, про що свідчать величини показника n .

В раніше виконаних нами дослідженнях було показано, що рівноважні величини розбухання екструдатів сумішей полімерів, для яких реалізується явище специфічного волокноутворення, в декілька разів перевищують цей показник для індивідуальних полімерів та опосередковано характеризують процес волокноутворення. Рідкі струмені полімера дисперсної фази накопичують значні

високоеластичні деформації та вносять основний вклад в загальну величину розбухання: збільшення показника B свідчить про підвищення частки ПП, що утворює мікрволокна, та про зменшення їх діаметра [1]. Відмітною особливістю екструдатів сумішей ПП/ПВС є те, що значення $B \sim 2.5$ рази нижчі порівняно з сумішами ПП/СПА, мало залежать від концентрації полімера дисперсної фази та не корелюють з даними щодо волокноутворення ПП в матриці ПВС (табл. 2, 3). Це, очевидно, пояснюється утворенням сітки водневих зв'язків між макромолекулами компонентів суміші, що ускладнює релаксацію накопичених деформацій.

Здатність розплавів сумішей ПП/ПВС до поздовжньої деформації, визначена за величиною максимальної фільтрної витяжки, значно нижча порівняно з вихідними полімерами (табл. 1, 3). Суттєве погіршення прядомості має місце і для сумішей ПП/СПА [1]. При цьому слід підкреслити, що величина Φ_{\max} у вихідного СПА у 2.7 рази більша порівняно з пластифікованим ПВС, але здатність до переробки розплавів сумішей ПП/ПВС у 1.4 рази вища,

ніж розплавів ПП/СПА. Знайдена закономірність пов'язана з більш чіткою реалізацією волокноутворення, оскільки анізотропні структури підсилюють поздовжню деформацію, та близькістю в'язкостей розплавів всіх компонентів [7].

Відомо, що введення нанодобавок в розплави сумішей полімерів є одним із ефективних методів одержання матеріалів з заданими регульованими характеристиками. Так, суміші термодинамічно несумісних полімерів, наповнені технічним вуглецем, пірогенним і осадженим кремнеземами, монтморилонітом тощо, характеризуються підвищеними міцністю та ударною в'язкістю [8, 9]. Наші дослідження останніх років свідчать, що добавки вуглецевих нанотрубок і нанокремнеземів проявляють подвійний ефект в розплаві суміші ПП/СПА – вони надають мікрОВОЛОКНАМ комплекс бажаних показників за рахунок входження в їх структуру; з іншого боку, вони є дієвим чинником регулювання

процесу волокноутворення ПП в матриці [10, 11]. Наночастинки діоксиду кремнію забезпечують фільтрувальним матеріалам (ФМ) із нанопаповнених ПП мікрОВОЛОКОН поєднання високих продуктивності та ефективності очищення. Покращення селективності обумовлене вдосконаленням структури фільтрувального шару за рахунок зменшення середнього діаметра мікрОВОЛОКОН та підвищення їх однорідності. Наявність в мікрОВОЛОКНАХ наночастинок кремнезему надає ФМ антимікробну активність до багатьох мікроорганізмів [11].

Виконані мікроскопічні дослідження залишків дисперсної фази після екстракції матричного полімера із екструдатів наповнених метилкремнеземом сумішей ПП/ПВС і ПП/СПА складу 30/70 мас. % свідчать, що введення 1.0 мас. % наночастинок МК суттєво впливає на процеси структуроутворення в розплавах сумішей незалежно від хімічної природи матричного полімера (табл. 4).

Таблиця 4. Вплив добавок метилкремнезему на характеристики мікроструктури екструдатів сумішей

Назва суміші	Типи структур					
	безперервні волокна			короткі во- локна, мас. %	частинки, мас. %	плівки, мас. %
	d , мкм	σ^2 , мкм ²	мас. %			
ПП/ПВС	3.5	1.5	66.0	20.5	3.8	9.7
ПП/ПВС/МК	1.7	1.3	46.5	45.5	0.7	2.7
ПП/СПА	4.0	2.4	47.6	2.8	0.1	49.5
ПП/СПА/МК	2.6	1.9	69.3	2.0	2.1	13.5

Як видно з табл. 4, процес волокноутворення в модифікованих сумішах покращується: середній діаметр ПП мікрОВОЛОКОН знижується у 1.5–2.0 рази, зростає однорідність їх розподілу, судячи з величини дисперсії (σ^2), та зменшується масова частка частинок і плівок. Одержані результати узгоджуються з раніше запропонованою нами робочою гіпотезою щодо стабілізуючої дії наночастинок на рідкі струмені ПП в матричному полімері. Її суть полягає в тому, що нанодобавки зменшують величину поверхневого натягу на межі поділу фаз, пригнічують ріст амплітуди хвилі руйнівного збурення і, таким чином, сприяють підвищенню ступеня диспергування та утворенню циліндрів (мікрОВОЛОКОН) меншого діаметра [11]. Компатибілізуюча дія нанодобавок

описана для ряду сумішей полімерів, одержаних змішуванням у розплаві та сформованих *in situ* [8, 9, 12]. Збільшення протяжності міжфазного шару пояснюється адсорбцією макромолекул обох полімерів на наночастинок, які знаходяться вздовж лінії поділу компонентів, та утворенням нової фази. Автори [8] показали, що покращення термодинамічної сумісності має місце лише для тих пар полімерів, в яких переважна частина нанодобавки локалізується на межі поділу фаз. Дані кінетики розпаду ПП мікрОВОЛОКОН в матриці ПВС і СПА експериментально підтверджують зменшення поверхневого натягу в нанопаповнених сумішах (табл. 5).

Величини $\gamma_{\text{эф}}$, визначені з використанням теорії руйнування рідкого циліндра, є досить невеликими, що характерно для розплавів

полімерних сумішей і пов'язано з наявністю перехідного шару на межі поділу фаз. Зниження міжфазного натягу в трикомпонентних системах обумовлено тим, що наночастинки МК беруть участь у формуванні перехідного шару завдяки утворенню великої кількості різних типів фізичних зв'язків між частинками наповнювача і ланцюгами макромолекул на межі наночастинка/полімер. Посилення взаємодії між компонентами за рахунок спорідненості метильних груп на поверхні наночастинок кремнезему до макромолекул ПП суттєво збільшує щільність і протяжність міжфазного шару та зменшує величину γ_{af} . Про підвищення стабільності рідкого циліндра ПП в матриці ПВС і СПА свідчать зростання приведенного часу життя ($t_{ж}/R$) та зменшення коефіцієнта нестабільності (q). Явище специфічного волокноутворення реалізується за відповідного ступеня взаємодії

компонентів на межі поділу фаз завдяки передачі зусиль від матриці до крапель дисперсної фази. В роботі [9] показано, що в сумішах співполімер бутадієну з акрилонітрилом/поліпропілен наночастинки кремнезему марки А-175 розташовані в міжфазному шарі, а на них міцно адсорбовані макромолекули обох полімерів суміші. Це підвищує адгезію між компонентами та з'єднує фази. Зростання ступеня взаємодії на межі поділу фаз ПП/ПВС і ПП/СПА сприяє передачі напруг від полімера матриці до крапель ПП, підвищує величину їх поздовжньої деформації та забезпечує формування тонших мікрОВОЛОКОН. При цьому збільшення кількості коротких мікрОВОЛОКОН в екструдатах сумішей ПП/ПВС/МК може бути результатом розпаду найтонших струменів ПП як термодинамічно найбільш нестійких.

Таблиця 5. Вплив добавок метилкремнезему на параметри розпаду ПП мікрОВОЛОКОН

Назва суміші	γ_{af} , мН/м	q	$t_{ж}$, с	$t_{ж}/R$
ПП/ПВС	0.73	0.0375	317	259
ПП/ПВС/МК	0.47	0.0198	390	378
ПП/СПА 30/70	2.60	0.0398	84	38.9
ПП/СПА/МК	0.75	0.0250	75	62.4

На реологічні властивості нанопоповнених сумішей суттєво впливає хімічна природа матричного полімера. Має місце принципова відмінність залежності «в'язкість – концентрація метилкремнезему» для сумішей ПП/ПВС і ПП/СПА (рис. 1).

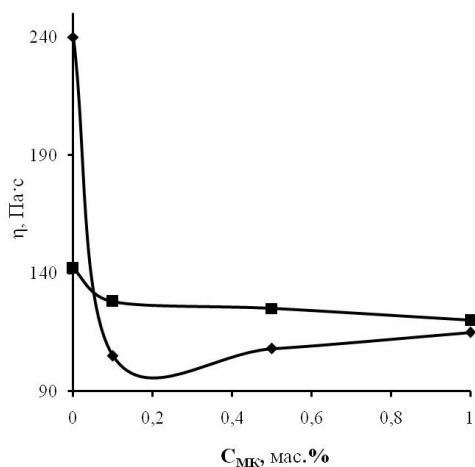


Рис. 1. Залежність в'язкості розплавів сумішей ПП/ПВС (■) і ПП/СПА (◆) від вмісту метилкремнезему при $\tau = 5.69 \cdot 10^4$ Па

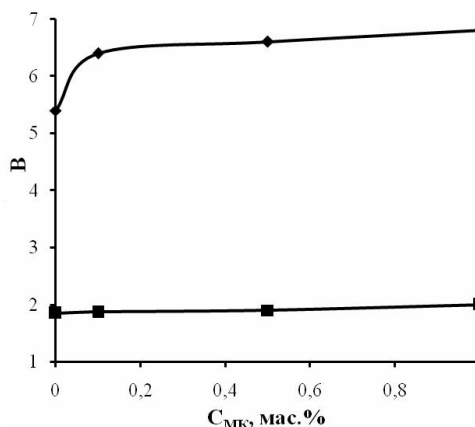


Рис. 2. Залежність величини розбухання екструдатів сумішей ПП/ПВС (■) і ПП/СПА (◆) від вмісту метилкремнезему

Ефективна в'язкість розплавів сумішей ПП/ПВС, що містять (0.1÷1.0) мас. % МК, зменшується зі зростанням концентрації добавки. При введенні 0.1 мас. % метилкремнезему в розплав суміші ПП/СПА η спадає у 2.4 рази, а потім зростає при

підвищенні вмісту МК, залишаючись нижчою за η розплаву вихідної суміші. Екстремальну зміну в'язкості розплаву суміші при введенні десятих часток відсотка добавки можна пояснити ефектом так званих малих добавок, описаним авторами [12]. Він пов'язується зі зміною термодинамічних параметрів системи, в першу чергу сумісністю або несумісністю компонентів. Подальше підвищення η зумовлене загущуючою дією на розплав твердої добавки. При цьому слід підкреслити, що для всіх сумішей зберігається загальна закономірність різкого падіння в'язкості їх розплавів порівняно з η розплавів вихідних компонентів.

Хімічна будова матричного полімера визначає характер залежності $B = f(C_{МК})$ для екструдатів нанопоповнених сумішей. Величини рівноважного розбухання екструдатів ПП/ПВС/МК залишаються на рівні вихідної композиції і не залежать від концентрації метилкремнезему (рис. 2). Ведення 0.1 мас. % МК в розплав ПП/СПА приводить до підвищення розбухання екструдату. Подальше збільшення вмісту нанодобавки мало впливає на значення B , при цьому його величини майже у 3 рази вищі, ніж для сумішей ПП/ПВС/МК.

Добавки метилкремнезему покращують здатність до переробки розплавів обох досліджених сумішей, про що свідчить збільшення величини максимальної фільтрної витяжки (рис. 3). Величина поздовжньої деформації суттєво зростає при введенні 0.1 мас. % МК і залишається незмінною зі збільшенням вмісту добавки. При цьому хімічна природа матричного полімера не впливає на характер залежності «прядомість – концентрація МК». Встановлена закономірність пояснюється як зміною процесів структуроутворення ПП в матриці ПВС і СПА під дією нанодобавки, так і утворенням сітки фізичних (водневих) зв'язків між функціональними групами компонентів сумішей.

Дослідження процесу екстракції полівінілового спирту із екструдатів бі- та трикомпонентних композицій показали, що повторні екструзії та добавки метилкремнезему не впливають на розчинність ПВС у холодній і гарячій воді. Вихідні та модифіковані суміші ПП/ПВС стабільно переробляються у волокна і плівки на традиційному екструзійному обладнанні та можуть бути використані для одержання поліпропіленових мікроволокон і

тонковолокнистих матеріалів на їх основі. Заміна спирторозчинного матричного полімера (СПА) на пластифікований полівініловий спирт дозволить спростити процес екстракції та підвищити екологічність виробництва.

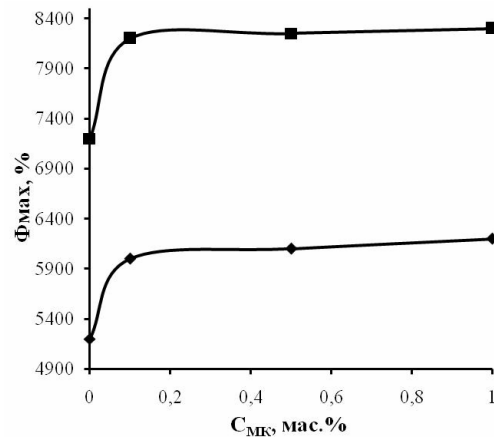


Рис. 3. Залежність максимально можливої фільтрної витяжки розплавів сумішей ПП/ПВС (■) і ПП/СПА (◆) від вмісту метилкремнезему

ВИСНОВКИ

Встановлені особливості зміни мікро- та макро-реологічних властивостей розплавів сумішей поліпропілену з матричними полімерами різної хімічної природи. Важливою відмінністю процесів структуроутворення в сумішах поліпропілен/пластифікований полівініловий спирт є те, що навіть при співвідношенні компонентів 50/50 мас. % не відбувається зміна фаз, а має місце чітке волокноутворення ПП в матриці ПВС.

В'язкість розплавів сумішей ПП/ПВС і ПП/СПА різко спадає порівняно з η вихідних компонентів, що пов'язано з незначною їх взаємодією на межі поділу фаз та утворенням рідких струменів ПП в матричному полімері. Рівноважні величини розбухання екструдатів сумішей ПП/ПВС \approx у 2.5 рази нижчі за аналогічні показники для сумішей ПП/СПА, вони не залежать від вмісту ПП та не є опосередкованою характеристикою реалізації явища специфічного волокноутворення. Здатність до поздовжньої деформації розплавів сумішей ПП/ПВС у 1.4 рази вища, ніж розплавів ПП/СПА, незважаючи на те, що величина максимальної фільтрної витяжки розплаву СПА перевищує $\Phi_{макс}$ ПВС у 2.7 рази.

Встановлено, що введення метилкремнезему суттєво покращує процес волокноутворення ПП, незалежно від хімічної природи матричного полімера. Механізм дії нанодобавки полягає в зниженні величини поверхневого натягу на межі поділу фаз та в підвищенні термодинамічної стабільності рідких струменів ПП меншого діаметра.

Пластифікований полівініловий спирт екстрагується гарячою та холодною водою із екструдатів вихідної та модифікованої сумішей, що дає можливість розробити екологічно чисті технології виробництва ПП мікрОВОЛОКОН і тонковолокнистих матеріалів на їх основі.

Влияние химической природы матричного полимера на закономерности течения и процессы структурообразования в расплавах смесей полимеров

**Н.М. Резанова, М.В. Цебренько, И.А. Мельник, И.А. Цебренько,
Л.С. Дзюбенко, А.А. Сапьяненко**

*Киевский национальный университет технологий и дизайна
ул. Немировича-Данченко, 2, Киев, 01011, Украина, mfibers@ukr.net
Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Исследованы особенности течения и структурообразования в расплавах смесей полипропилена с матричными полимерами разной химической природы. Установлено, что в смесях полипропилен/пластифицированный поливиниловый спирт (ПП/ПВС) преимущественным типом структуры являются микроволокна, даже при соотношении компонентов 50:50, которое для других полимерных смесей отвечает области смены фаз. Величины межфазного натяжения для расплавов ПП/ПВС значительно ниже по сравнению с расплавами других смесей полимеров. Ранее найденная закономерность, что равновесные величины разбухания экструдатов косвенно характеризуют явление специфического волокнообразования, не подтверждается для смесей ПП/ПВС. Показано, что добавки метилкремнезема понижают вязкость, повышают способность расплавов смеси к продольной деформации и позволяют регулировать процессы структурообразования независимо от химической природы матричного компонента.

Ключевые слова: смеси полимеров, структурообразование, вязкость, межфазное натяжение

Influence of the chemical nature of matrix polymer on the features of flowing and structure formation processes in polymer mixture melts

**N.M. Rezanova, M.V. Tsebrenko, I.A. Melnik, I.A. Tsebrenko,
L.S. Dzubenko, O.O. Sapyanenko**

*Kyiv National University of Technologies and Design
2 Nemirovich-Danchenko Str., Kyiv, 01011, Ukraine, mfibers@ukr.net
Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

The peculiarities of flowing and structure formation processes in polymer mixture melts with matrix polymer of various chemical nature have been investigated. It has been shown that for polypropylene/plasticized polyvinylalcohol (PP/PVA) mixtures PP, microfibers are the preference structure type even at components ratio 50:50. For other polymer mixture this ratio is the region of phase

change. The value of interface tension for PP/PVA melts is lower in comparison with those for other polymer mixtures. The earlier found regularity that swelling values of extrudates characterize phenomenon of the specific fibre formation. Is not confirmed for PP/PVA mixtures. It has been found that methylsilica additives decrease melt viscosity and improve the mixture melt capability to longitudinal deformation. This permit to regulate of structure-formation processes in matrix polymers with various chemical nature.

Keywords: mixture of polymers, structure formation, viscosity, interface tension

ЛІТЕРАТУРА

1. Глубіш П.А., Ірклеї В.М., Клейнер Ю.Я. та ін. Високотехнологічні, конкурентоспроможні екологічно орієнтовані волокнисті матеріали та вироби з них. – Київ: Арістей, 2007. – 263 с.
2. Utracki L.A., Bakerdjiane Z., Kamal M.R. A method for the measurement of the true die swell of polymer melts // *J. Appl. Polymer Sci.* – 1975. – V. 19, N 2. – P. 481–501.
3. Tomotika S. On the Instability of a Cylindrical Thread of a Viscous Liquid Surrounded by Another Viscous Fluid // *Proc. Roy. Soc. (London)*. – 1935. – V. A 150. – P. 322–337.
4. Starita J.M. Microstructure of melt blended polymer systems // *Trans. Soc. Rheol.* – 1972. – V.16, N 2. – P. 339–367.
5. Han C.D. *Multiphase flow in polymer processing*. – New York: Academic Press, 1981. – 459 p.
6. Utracki L.A., Dumoulin M.M. Polypropylene alloys and blends with thermoplastics // *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*. – London: Chapman and Hall, 1994. – P. 52–96.
7. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. – Москва: Химия, 1980. – 304 с.
8. Заикин А.Е., Бобров Г.Б. Компатибилизация смесей несовместимых полимеров наполнением // *Высокомолекул. соединен. Сер. А*. – 2012. – Т. 54, № 8. – С. 1275–1282.
9. Заикин А.Е., Галиханов М.Ф., Зверев А.В., Архиреев В.П. Влияние наполнителя на взаимную растворимость компонентов в полимерной смеси // *Высокомолекул. соедин. Сер. А*. – 1998. – Т. 40, № 5. – С. 847–852.
10. Цебренько М.В., Резанова В.Г., Картель М.Т. та ін. Властивості поліпропілен-

REFERENCES

1. Glubisch P., Ereklei V., Kleiner Yu., Rezanova N., Tsebrenko M., Kerner S., Omel'chenko V., Turchanenko Yu. *The Highly Technological, Concurentable and Ecologically Oriented Fibrous Materials and Related Goods*. (Kyiv: Aristei, 2007) [in Ukrainian].
2. Utracki L., Bakerdjiane Z., Kamal M. A method for the measurement of the true die swell of polymer melts. *J. Appl. Polymer Sci.* 1975. **19**(2): 481.
3. Tomotika S. On the Instability of a Cylindrical Thread of a Viscous Liquid Surrounded by Another Viscous Fluid. *Proc. Roy. Soc. (London)*. 1935. **A(150)**: 322.
4. Starita J. Microstructure of melt blended polymer systems. *Trans. Soc. Rheol.* 1972. **16**(2): 339.
5. Han C. *Multiphase flow in polymer processing*. (New York: Academic Press, 1981)
6. Utracki L., Dumoulin M. *Polypropylene alloys and blends with thermoplastics. Polypropylene: Structure, Blends and Composites*. (London: Chapman and Hall, 1994).
7. Kuleznev V. *The Polymer Blends*. (Moscow: Khimiya, 1980) [in Russian].
8. Zaikin A., Bobrov G. Compatibilization of blends of incompatible polymers via filling. *Polymer Sci. Ser. A*. 2012. **54**(8): 1275 [in Russian].
9. Zaikin A., Galikhanov M., Zverev A., Arkhireev V. Filler Influence on Mutual Component Solvation in Polymer Blend. *Vysokomol. Soed. Issue A*. 1998. **40**(5): 847 [in Russian].
10. Tsebrenko M., Rezanova V., Kartel M., Mel'nyk I., Prykhod'ko G. Properties of

- нових мікріволокон, наповнених вуглецевими нанотрубками та їхніми композиціями з компатибілізатором // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т. 4, № 3. – С. 305–313.
11. Tsebrenko M.V., Rezanova V.G., Tsebrenko I.O. Polypropylene microfibers with filler in nano state // Chemistry and Chemical Technology – 2010. – V. 4, N 3. – P. 253–260.
12. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Игнатова Т.Д. Термодинамические и реологические свойства расплавов смесей полимеров // Высокомолекул. соедин. Сер. А. – 1982. – Т. 24, № 3. – С. 549–554.
- Polypropylene Microfibers Filled with Carbon Nanotubes and their Compositions with Compatibilizer. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. 2013. **4**(3): 305 [in Ukrainian].
11. Tsebrenko M., Rezanova V., Tsebrenko I. The Polypropylene Microfibers with filler in nano-state. *Chemistry and Chemical Technology*. 2010. **4**(3): 253.
12. Lipatov Yu., Nesterov A., Ignatova T. The Thermodynamical and Rheological Properties of Polymer Blended Melts. *Vysokomol. Soed. Issue A*. 1982. **24**(3): 549 [in Russian].

Надійшла 05.06.2014, прийнята 19.06.2015